

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-233512

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月27日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
H 0 1 L 21/316		H 0 1 L 21/316	X
			M
21/768		21/90	K

審査請求 有 請求項の数16 O L (全 12 頁)

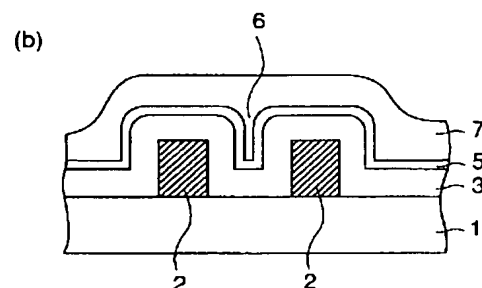
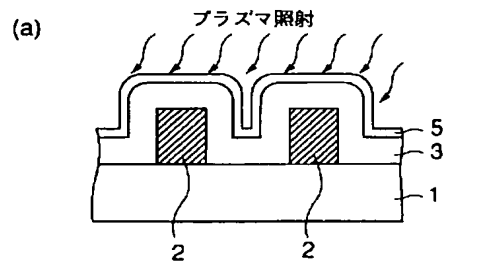
(21) 出願番号	特願平10-30178	(71) 出願人	390002761 キヤノン販売株式会社 東京都港区三田3丁目11番28号
(22) 出願日	平成10年(1998) 2月12日	(71) 出願人	391007873 株式会社半導体プロセス研究所 東京都港区港南2-13-29
		(72) 発明者	西本 裕子 東京都港区港南2-13-29 株式会社半導体プロセス研究所内
		(72) 発明者	鈴木 摂 東京都港区港南2-13-29 株式会社半導体プロセス研究所内
		(74) 代理人	弁理士 岡本 啓三

(54) 【発明の名称】 下地表面改質方法及び半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、酸素中にオゾンを含むオゾン含有ガスとT E O S とを含んだ反応ガスを用いたC V D法による成膜前の下地表面改質方法に関し、下地層表面の状態によらずに下地層表面の表面依存性の影響を受けることなく、しかも微細かつ深い溝等を有する基板へも適用する。

【解決手段】 成膜前に、基板上に下地絶縁膜5を形成し、下地絶縁膜5の表面をプラズマガスに曝して表面改質する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 成膜前に、基板上に下地絶縁膜を形成し、該下地絶縁膜の表面をプラズマガスに曝して表面改質することを特徴とする下地表面改質方法。

【請求項 2】 前記基板は凹部領域を有することを特徴とする請求項 1 に記載の下地表面改質方法。

【請求項 3】 前記凹部領域は、前記基板に形成された溝であり、又は絶縁層上に形成された配線層間の凹部であることを特徴とする請求項 2 に記載の下地表面改質方法。

【請求項 4】 前記基板の表面にシリコン酸化膜又はシリコン窒化膜が露出していることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の下地表面改質方法。

【請求項 5】 前記下地絶縁膜はシリコン酸化膜、P S G 膜、B S G 膜又は B P S G 膜のうちのいずれかであることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の下地表面改質方法。

【請求項 6】 前記シリコン酸化膜はテトラエチルオルソシリケートとオゾン含有ガスとを反応させて形成したものであることを特徴とする請求項 5 に記載の下地表面改質方法。

【請求項 7】 前記オゾン含有ガスは酸素中のオゾン濃度が 1 % 以下であることを特徴とする請求項 6 に記載の下地表面改質方法。

【請求項 8】 前記シリコン酸化膜は、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  と  $\text{N}_2\text{O}$  とを反応させて形成したものであることを特徴とする請求項 5 に記載の下地表面改質方法。

【請求項 9】 前記シリコン酸化膜は、テトラエチルオルソシリケートと酸素とを反応させて形成したものであることを特徴とする請求項 5 に記載の下地表面改質方法。

【請求項 10】 前記下地絶縁膜の膜厚は 100 Å 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 9 のいずれかに記載の下地表面改質方法。

【請求項 11】 前記下地絶縁膜の表面をプラズマガスに曝している間、前記基板を加熱することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 10 のいずれかに記載の下地表面改質方法。

【請求項 12】 前記基板加熱の温度は室温以上であることを特徴とする請求項 11 に記載の下地表面改質方法。

【請求項 13】 前記基板加熱の温度は、100℃以上、400℃以下の範囲にあることを特徴とする請求項 12 に記載の下地表面改質方法。

【請求項 14】 前記プラズマガスは、少なくとも  $\text{NH}_3$ 、 $\text{He}$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{O}_2$ 、又は  $\text{N}_2\text{O}$  のうちのいずれかを用いて生成されたものであることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 13 のいずれかに記載の下地表面改質方法。

【請求項 15】 請求項 1 乃至請求項 14 に記載の下地表面改質方法により下地絶縁膜表面の改質を行った後

に、前記下地絶縁膜の上に絶縁膜を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 16】 前記絶縁膜は、酸素中のオゾン濃度が 4 % 以上であるオゾン含有ガスとテトラエチルオルソシリケートとを反応させて形成したシリコン酸化膜であることを特徴とする請求項 15 に記載の半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

10 【発明の属する技術分野】本発明は、下地表面改質方法及び半導体装置の製造方法に関し、特に酸素 ( $\text{O}_2$ ) 中にオゾン ( $\text{O}_3$ ) を含むオゾン含有ガスとテトラエチルオルソシリケート ( $\text{TEOS}$ : Tetraethylorthosilicate) とを含んだ反応ガス(以下、 $\text{O}_3$  /  $\text{TEOS}$  反応ガスと記す。)を用いた CVD (Chemical Vapor Deposition) 法による成膜前の下地表面改質方法及び半導体装置の製造方法に関する。

## 【0002】

20 【従来の技術】 $\text{O}_3$  /  $\text{TEOS}$  反応ガスを用いた CVD 法により成膜した膜(以下、 $\text{O}_3$  /  $\text{TEOS}$  CVD  $\text{SiO}_2$  膜と記す。)は、 $\text{O}_2$  中の  $\text{O}_3$  濃度が高いほど、緻密で、エッチングレートが小さく、高温熱処理しても収縮せず、水分の含有量が少なく、フロー特性の良いものが得られる。以下、高濃度の  $\text{O}_3$  を含む  $\text{O}_3$  /  $\text{TEOS}$  反応ガス(以下、High  $\text{O}_3$  /  $\text{TEOS}$  反応ガスと記す。)を用いて成膜したシリコン酸化膜のことを High  $\text{O}_3$  /  $\text{TEOS}$  CVD  $\text{SiO}_2$  膜と記し、又、低濃度の  $\text{O}_3$  を含む  $\text{O}_3$  /  $\text{TEOS}$  反応ガス(以下、Low  $\text{O}_3$  /  $\text{TEOS}$  反応ガスと記す。)を用いて成膜したシリコン酸化膜のことを Low  $\text{O}_3$  /  $\text{TEOS}$  CVD  $\text{SiO}_2$  膜と記す。

30 【0003】High  $\text{O}_3$  /  $\text{TEOS}$  CVD  $\text{SiO}_2$  膜は、下地層の表面の状態に大きく依存する。特に、 $\text{SiO}_2$  膜あるいは  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜等の表面上に High  $\text{O}_3$  /  $\text{TEOS}$  CVD  $\text{SiO}_2$  膜を成膜すると異常成長が生じ、図 11 に示すように、膜のポーラス化、膜の表面の表面荒れ、成膜速度の低下を生じる。一方、下地層の表面上に Low  $\text{O}_3$  /  $\text{TEOS}$  CVD  $\text{SiO}_2$  膜を成膜した場合、この Low  $\text{O}_3$  /  $\text{TEOS}$  CVD  $\text{SiO}_2$  膜には上述した High  $\text{O}_3$  /  $\text{TEOS}$  CVD  $\text{SiO}_2$  膜のような異常成長は見られない。しかし、Low  $\text{O}_3$  /  $\text{TEOS}$  CVD  $\text{SiO}_2$  膜は、High  $\text{O}_3$  /  $\text{TEOS}$  CVD  $\text{SiO}_2$  膜に比べて、緻密性等の膜質が劣る。

40 【0004】したがって、下地層の表面状態に影響を受けないようにして High  $\text{O}_3$  /  $\text{TEOS}$  CVD  $\text{SiO}_2$  膜を成膜することが、スムーズな膜形成、高品質の膜形成、狭い凹部領域への良好な埋込み性を得るためには必要となる。従来、High  $\text{O}_3$  /  $\text{TEOS}$  CVD  $\text{SiO}_2$  膜の成膜前に下地層の表面依存性を消去するための方法には、以下のような方法がある。

50 【0005】(1) 第 1 に、図 12 (a) に示すように、下地層 120 の表面にプラズマを照射する方法があり、改質された下地層 120 上に、図 12 (b) に示すように、High  $\text{O}_3$  /  $\text{TEOS}$  CVD  $\text{SiO}_2$  膜 121 を形成する。

(2) 第2に、図13(a)に示すように、下地層130を被覆してプラズマCVD法により下地絶縁膜のプラズマSiO<sub>2</sub>膜131を成膜する方法があり、下地絶縁膜131上に、図13(b)に示すように、High O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub>膜132を成膜する。

【0006】プラズマSiO<sub>2</sub>膜131を成膜する際のプラズマCVD法による成膜の条件に応じて、High O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub>膜132と成膜上適合性の良いプラズマSiO<sub>2</sub>膜131を得ることができる。したがって、下地層130の表面上に、この適合性の良いプラズマSiO<sub>2</sub>膜131を下地絶縁膜として成膜した後に、プラズマSiO<sub>2</sub>膜131表面上にHigh O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub>膜132を成膜すれば、優れた膜質を持ったHigh O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub>膜を得ることができる。

【0007】(3) 第3に、図14(a)に示すように、下地層140の表面を被覆して下地絶縁膜のLow O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub>膜141あるいは低圧下で形成したO<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub>膜(以下、低圧O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub>膜と記す。)141を成膜する方法があり、下地絶縁膜141上に、図14(b)に示すように、High O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub>膜142を成膜する。High O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub>膜142は、Low O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub>膜または低圧O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub>膜141と適合性が良く、その上での成膜レートが速いため、形成しやすい。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した従来の方法ではそれぞれ以下のような問題がある。即ち、

(1) 下地層120の表面をプラズマ照射する方法では、下地層120表面の種類やプラズマ照射の条件により、下地層120の表面依存性を消去できない場合とできない場合とがある。そのため、プラズマ照射の条件は全ての下地層120について共通化、標準化できるというものではなく、下地層120の状態に合わせてその都度最適化が必要であった。

【0009】(2) 下地絶縁膜としてプラズマSiO<sub>2</sub>膜131を成膜する方法では、プラズマSiO<sub>2</sub>膜131は、ステップカバリッジが悪く、微細かつ深い溝等のある下地層への適用には向いていない。

(3) High O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub>膜142の成膜前に下地絶縁膜としてLow O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub>膜141あるいは低圧O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub>膜141を形成する方法では、Low O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub>膜等141は等方的膜形成特性を持っており、さらに、下地層130の表面依存性の影響を受けないようにするために、膜厚として、1000Å以上の厚さを必要とする。したがって、微細かつ深い溝等のある下地層への適用には向いていない。また、Low O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub>膜等141は、High O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub>膜に比べて緻密性が低く、下地絶縁膜としては不向きである。

【0010】本発明は、係る従来例の問題点に鑑みて創作されたものであり、下地層表面の状態によらずに下地層表面の表面依存性の影響を受けることなく、しかも微細かつ深い溝等(例えば、トレンチ溝、メタル配線層間、メタル下層間など)を有する下地層へも適用できる下地表面改質方法及び半導体装置の製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記した課題を解決するため、本発明は下地表面改質方法に係り、成膜前に、基板上に下地絶縁膜を形成し、該下地絶縁膜の表面をプラズマガスに曝して表面改質することを特徴としている。前記基板は、凹部領域、例えば基板に形成された溝、絶縁層上に形成された配線層間の凹部を有することを特徴としている。

【0012】また、前記シリコン酸化膜はテトラエチルオルソシリケートとオゾン含有ガスとを反応させて形成したものであり、オゾン含有ガスは酸素中のオゾン濃度が1%以下であることを特徴としている。また、前記下地絶縁膜の膜厚は100Å以上であることを特徴としている。また、前記プラズマガスは、少なくともNH<sub>3</sub>、He、Ar、O<sub>2</sub>、又はN<sub>2</sub>Oのうちのいずれかをを用いて生成されたものであることを特徴としている。

【0013】また、上記した課題を解決するため、本発明は半導体装置の製造方法に係り、上記下地表面改質方法により下地絶縁膜表面の改質を行った後に、前記下地絶縁膜の上に絶縁膜を形成することを特徴としている。前記絶縁膜は、酸素中のオゾン濃度が4%以上であるオゾン含有ガスとテトラエチルオルソシリケートとを反応させて形成したシリコン酸化膜であることを特徴としている。

【0014】本発明の下地表面改質方法によれば、成膜前に、基板上に下地絶縁膜を形成し、さらに下地絶縁膜の表面をプラズマ照射している。成膜前に、基板上に下地絶縁膜を形成しているので、基板表面の状態によらずに基板の表面依存性の影響を回避することができる。さらに、下地絶縁膜の表面をプラズマ照射しているため、下地絶縁膜の表面を改質することができる。この場合、品種ごとに異なる表面状態を有すると考えられる基板の表面そのものではなくて基板表面に形成した下地絶縁膜の表面を改質すればよいから、共通化、標準化した表面改質方法を得ることができる。

【0015】これにより、下地絶縁膜上に成膜する場合、下地絶縁膜の表面が改質されているため、下地表面依存性の影響を受けずに下地絶縁膜上に絶縁膜等を成膜することができる。また、本願発明者の実験によれば、下地絶縁膜にプラズマ照射すれば、基板の表面依存性の影響を受けなくなる下地絶縁膜の膜厚をより薄くすることができることがわかった。

【0016】例えば、O<sub>2</sub>中のO<sub>3</sub>の濃度が1%以下の

オゾン含有ガスとテトラエチルオルソシリケート (TEOS) ガスとを用いて下地絶縁膜を形成した場合、基板の表面依存性の影響を受けなくなる最小膜厚 100 Å を得た。本発明によれば、下地絶縁膜の表面をプラズマ照射しているため、下地絶縁膜の膜質が緻密になり、下地絶縁膜の膜厚を薄くしても基板の表面依存性の影響を受けなくすることができる。

【0017】また、下地絶縁膜の膜厚を薄くすることができるので、本願発明者の実験結果によれば、トレンチ溝、メタル配線層間、メタル下層間等の 0.1 μm 程度の非常に狭い幅の凹部領域を有する基板への下地絶縁膜の形成が可能となる。特に、低濃度オゾンを含むオゾン含有ガスと TEOS とを用いて非常に狭い幅の凹部領域を有する基板表面に下地絶縁膜を成膜した場合、平坦性、ステップカバリッジ性、埋め込み性が優れ、しかも緻密性が高い下地絶縁膜が得られることがわかった。

【0018】さらに、本発明の半導体装置の製造方法によれば、絶縁膜の成膜前に、基板上に下地絶縁膜を成膜した後、プラズマ照射により下地絶縁膜表面を改質し、その上に絶縁膜を成膜している。このため、微細かつ深い溝等 (例えば、トレンチ溝、メタル配線層間、メタル下層間など) を有する基板へも適用でき、かつ基板の表面依存性の影響を受けずに、膜質のよい絶縁膜を成膜することができる。

【0019】特に、1%以下の低濃度オゾンを含むオゾン含有ガスと TEOS を用いて下地絶縁膜を形成し、改質された下地絶縁膜上に 4%以上の高濃度オゾンを含むオゾン含有ガスと TEOS を用いて絶縁膜を形成した場合には、下地絶縁膜と絶縁膜との成膜上の適合性が非常によく、好ましい組み合わせである。

#### 【0020】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態に係る成膜前の下地表面改質方法及び半導体装置の製造方法について説明する。本実施の形態では、シリコンウエハ 1 上に Low O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub> 膜 5 を形成した後に、Low O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub> 膜 5 の表面を NH<sub>3</sub> プラズマ中に曝して Low O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub> 膜 5 の表面を改質し、その後、Low O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub> 膜 5 の表面上に High O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub> 膜 7 を形成している。

【0021】Low O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub> 膜 5 の表面へのプラズマ照射に用いる装置は、図 9 に示す陽極結合方式の平行平板型のプラズマ装置である。この装置のチャンバ 91 内には、上部電極 RF 92 と下部電極 LF 93 が対向して設置されており、上部電極 RF 92 には、周波数 13.56 MHz の高周波電源 94 が接続されており、下部電極 LF 93 には 380 KHz の低周波電源 95 が接続されている。チャンバ 91 には、ガス導入配管 96 が接続されており、このガス導入配管 96 から NH<sub>3</sub> ガスをチャンバ 91 内に導入する。

【0022】次に、上記表面改質処理装置を用いて下地

表面改質処理を行う方法について説明する。図 1 は、本発明の実施の形態の下地表面改質方法を用いた半導体装置の製造方法を示す断面図である。まず、図 1 (a) に示すように、シリコンウエハ 1 上にポリシリコン膜を形成した後、パターニングして配線 2 を形成する。このとき、隣接する配線 2 間の間隔が、0.5 μm となるようにパターニングする。

【0023】次に、図 1 (b) に示すように、シリコンウエハ 1 及び配線 2 を覆うように膜厚 200 nm のシリコン窒化膜 (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜) 3 を形成する。このとき、隣接する配線 2 間に、幅が 0.1 μm であり、深さが 0.5 μm である Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜 3 で被覆された溝 (凹部) 4 が形成される。以上が基板を構成する。そして、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜 3 の表面の温度が 400℃ となるように加熱した後、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜 3 の表面を、O<sub>2</sub> 中の濃度が 1% 以下である低濃度の O<sub>3</sub> を含んだオゾン含有ガスと TEOS の混合ガス (以下、Low O<sub>3</sub>/TEOS 反応ガスと称する。) に曝す。

【0024】所定時間の後に、図 1 (c) に示すように、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜 3 の表面上に、Low O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub> 膜 5 (下地絶縁膜) が形成される。このとき、Low O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub> 膜 5 は、膜厚が 100 Å 以上となるように形成する。Low O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub> 膜 5 の膜厚を 100 Å と薄くするのは、狭い幅の溝 4 へのステップカバレッジ性を低下させずに狭い幅の溝 4 内を被覆するためである。また、100 Å を下限とするのは、基板の表面依存性の影響を受けないようにするためである。

【0025】また、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜 3 で被覆された溝 4 内に Low O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub> 膜 5 が形成されるため、Low O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub> 膜 5 により覆われた溝 6 は、幅が 0.08 μm となり、深さが 0.49 μm となる。さらに、図 2 (a) に示すように、Low O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub> 膜 5 の表面の温度が 350℃ となるように加熱した後、Low O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub> 膜 5 の表面をアンモニア (NH<sub>3</sub>) のプラズマ流に 15 秒乃至 5 分間程度接触させ、Low O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub> 膜 5 の表面の表面改質処理を行う。

【0026】このとき、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜 3 の表面を Low O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub> 膜 5 で被覆しているため、下地の種類に係わることなく、Low O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub> 膜 5 の表面だけを改質すればよいので、下地表面改質条件を共通化、標準化することができる。また、改質により Low O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub> 膜 5 は緻密化されて High O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub> 膜と同等の膜質とすることができる。このため、Low O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub> 膜 5 の膜厚を 100 Å まで薄くしているにもかかわらず、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜 3 の表面依存性の影響を受けないようにすることができる。従って、微細、かつ深い溝等を有する基板の表面改質も可能となる。

【0027】次に、図 2 (b) に示すように、Low O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub> 膜 5 の表面の温度が 400℃ となるように加熱した後、O<sub>2</sub> 中の濃度が 4% 以上の高濃度の O<sub>3</sub> を含むオゾン含有ガスと TEOS との混合ガス (以下、High

h  $O_3$ /TEOS 反応ガスと称する。)を用いたプラズマ CVD 法により、Low  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 5 の表面に High  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 7 を形成する。このとき、High  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 7 は、溝 6 内を完全に埋め、さらに、Low  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 5 を完全に覆うことになる。

【0028】 $Si_3N_4$  膜 3 の表面を Low  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 5 で被覆して  $Si_3N_4$  膜 3 の表面依存性の影響を受けないようにし、かつ Low  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 5 の表面を改質している。このため、異常成長を生じさせることなく、Low  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 5 上に High  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 7 を形成することができる。次に、本願発明者の行った実験について以下に説明する。以下の 3 つの項目について調査した。

【0029】第 1 に、Low  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 5 の膜厚に対する High  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 7 の成膜速度比を調べ、Low  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 5 の膜厚と表面依存性との関係を調べた。第 2 に、Low  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 5 の表面へのプラズマ照射時間に対する High  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 7 の成膜速度比と、High  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 7 を成膜する際の地下表面依存性について調べた。

【0030】第 3 に、成膜した High  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 7 の平坦性、ステップカバリッジ性、及び埋め込み性についても調べた。以下に上記実験の詳細な内容とその結果について説明する。シリコン窒化膜の上に地下絶縁膜として Low  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 5 を形成し、Low  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 5 の表面へのプラズマ照射は、 $NH_3$  プラズマ流を用いて 2 分間行った。

【0031】図 3 は、Low  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 5 の膜厚に対する High  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 7 の成膜速度比を示すグラフである。横軸に Low  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 5 の膜厚をとり、縦軸に成膜速度比をとった。成膜速度比とは、シリコンウエハ 1 上に直接 High  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 7 を成膜したときの成膜速度に対する、Low  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 5 上に High  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 7 を成膜したときの成膜速度の比を表したものである。

【0032】図 3 に示す結果より、Low  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 5 の膜厚が 100 Å 以上あれば、High  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 7 の成膜速度はシリコンウエハ 1 上に成膜したときとほとんど変わりがなくなるが、膜厚 100 Å 以下であれば、膜厚が薄くなるほど徐々に成膜速度が遅くなり、0 Å に近づくとシリコンウエハ 1 上に成膜したときの成膜速度の約 80 % に近づいていくことがわかる。

【0033】したがって、Low  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 5 の膜厚は 100 Å 以上あれば、成膜速度をシリコンウエハ 1 上に成膜したときと同じ程度にすることができ、High  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 7 を成膜する際の地下表面依存性を消去することができる。図 4 は、プラズマ照射時間に対する成膜速度比を示すグラフである。横軸に Low  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 5 の表面のプラズマ照射時間

度比をとった。成膜速度比は図 3 と同じことを意味する。

【0034】この場合、Low  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 5 の膜厚を 100 Å 一定とした。図 4 より、Low  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 5 へのプラズマ照射時間が約 1 分以下では、成膜速度がシリコンウエハ 1 上に直接 High  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 7 を成膜したときの成膜速度よりも早くなり、地下依存性の影響を完全に除くことができることがわかった。また、一分以上プラズマ照射時間を長しても、急速に成膜速度が遅くなることはなく、十分に実用に耐え得ると考えられる。このように、プラズマ照射時間に関して、地下依存性の改善効果に対するマージンが広いことが分かった。

【0035】図 10 (a), (b) は、本実施例に係る製造方法及び製造条件により成膜した High  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 7 の断面形状や表面状態を示す写真である。図 10 (a), (b) に示すように、成膜した High  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 7 は、平坦性、ステップカバリッジ性、及び埋め込み性が優れていることが分かる。なお、本実施の形態では、Low  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 5 を用いているが、そのかわりに、PSG (Phosphosilicate glass) 膜、BSG (Borophosphosilicate glass) 膜、BPSG (Borophosphosilicate glass) 膜、低圧  $O_3$ /TEOS  $SiO_2$  膜、 $SiH_2Cl_2$  と  $N_2O$  とを反応させて形成する  $SiH_2Cl_2/N_2O$   $SiO_2$  膜、又は  $O_2$  と TEOS とを反応させて形成する  $O_2$ /TEOS  $SiO_2$  膜のうちのいずれかを用いてもよい。

【0036】PSG 膜を成膜する場合の成膜用ガスとして、 $O_3$  と TEOS と TMP (Trimethylphosphite:  $P(OCH_3)_3$ ) 又は TMOP (Trimethylphosphate:  $PO(OCH_3)_3$ ) との混合ガスを用い、BSG 膜を成膜する場合の成膜用ガスとして、 $O_3$  と TEOS と TMB (Trimethylborate:  $B(OCH_3)_3$ ) との混合ガスを用い、BPSG 膜を成膜する場合の成膜用ガスとして、 $O_3$  と TEOS と TMB と TMP 又は TMOP との混合ガスを用いることができる。

【0037】PSG 膜、BSG 膜、BPSG 膜、又は低圧  $O_3$ /TEOS  $SiO_2$  膜のうちのいずれかを成膜するとき、 $Si_3N_4$  膜 3 の表面が 350 °C 以上となるように加熱する。また、 $SiH_2Cl_2/N_2O$   $SiO_2$  膜、又は  $O_2$ /TEOS  $SiO_2$  膜のうちのいずれかを成膜するときには、 $Si_3N_4$  膜 3 の表面が 650 °C 以上となるように加熱する。Low  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 5 の表面にプラズマ照射している間、Low  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 5 の表面の加熱温度は、室温以上であればよく、より好ましくは、100 °C ~ 400 °C であればよい。

【0038】さらに、High  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 7 の成膜時において、Low  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜 5 の表面の温度を 400 °C としているが、温度 350 °C 以上であればよい。また、プラズマ処理に用いるガスは、 $NH_3$  が表面改質に関して最も大きな効果を得ることができるが、 $NH_3$  のかわりに、Ar, He,  $N_2O$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  等を用いてもよい。

(第 1 の実施例) 図 5 は、本発明の第 1 の実施例に係る

本発明の地下表面改質方法について示す断面図である。

【0039】本実施例では、シリコンウエハ51に幅が0.1  $\mu\text{m}$ のトレンチ溝(凹部)52を形成し、次いでこのトレンチ溝52を被覆して下地絶縁膜を形成する。そして、下地絶縁膜の平坦性、ステップカバリッジ性及び埋め込み性について調べた。まず、シリコンウエハ51上に薄い膜厚のシリコン酸化膜( $\text{SiO}_2$ 膜)53を形成した後に、 $\text{SiO}_2$ 膜53上に $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜54を形成する。

【0040】次いで、パターニングにより、トレンチを形成すべきところの $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜54及び $\text{SiO}_2$ 膜53を幅150nmにわたって除去する。次いで、パターニングした $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜54及び $\text{SiO}_2$ 膜53をマスクにしてシリコンウエハ51をエッチングし、幅が150nmのトレンチ溝52を形成する。

【0041】次に、熱酸化によりトレンチ溝52内に露出したシリコンウエハ51表面に $\text{SiO}_2$ 膜53を形成し、平坦部分の $\text{SiO}_2$ 膜53と繋げる。以上が基板を構成する。次いで、 $\text{SiO}_2$ 膜53上及び $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜54上に膜厚10nmで均一にLow  $\text{O}_3$ /TEOS CVD  $\text{SiO}_2$ 膜55を形成した後に、Low  $\text{O}_3$ /TEOS CVD  $\text{SiO}_2$ 膜55の表面を $\text{NH}_3$ プラズマに曝してLow  $\text{O}_3$ /TEOS CVD  $\text{SiO}_2$ 膜55の表面を改質する。

【0042】次に、Low  $\text{O}_3$ /TEOS CVD  $\text{SiO}_2$ 膜55の表面上にHigh  $\text{O}_3$ /TEOS CVD  $\text{SiO}_2$ 膜56を形成する。この実験によれば、異なる材料が基板表面に露出しているが、基板表面を被覆してLow  $\text{O}_3$ /TEOS CVD  $\text{SiO}_2$ 膜55を形成しているので、材料が異なることによる表面依存性の影響を受けなくなるようにすることができる。

【0043】また、Low  $\text{O}_3$ /TEOS CVD  $\text{SiO}_2$ 膜55にプラズマ照射しているので、Low  $\text{O}_3$ /TEOS CVD  $\text{SiO}_2$ 膜55の膜厚を薄くすることができ、これにより、100nm以下のトレンチ溝52等の狭い凹部領域への成膜が可能となる。また、Low  $\text{O}_3$ /TEOS CVD  $\text{SiO}_2$ 膜55を用いているので、下地絶縁膜の平坦性、ステップカバリッジ性及び埋め込み性が優れている。

【0044】したがって、微細、かつ深い溝等の狭い凹部領域を有する基板に本発明を適用することが可能となる。

(第2の実施例)図6は、本実施例に係る地下表面改質方法およびそれを用いた半導体装置の製造方法について示す断面図である。本実施例では、シリコンウエハ61上の絶縁膜の上に形成された配線層とこの配線層を被覆するプラズマ $\text{SiO}_2$ 膜とで構成される基板に本発明を適用している。

【0045】まず、シリコンウエハ61上に $\text{SiO}_2$ 膜62を形成した後、 $\text{SiO}_2$ 膜62上にAl及びTiNからなる配線63を形成する。次いで、配線63を被覆して膜厚0.1  $\mu\text{m}$ のプラズマ $\text{SiO}_2$ 膜64を形成する。プラズマ $\text{SiO}_2$ 膜64は水分に対する配線保護の役目をする。次に、隣接する配線63に沿ってできた溝66内のプラズマ $\text{SiO}_2$

膜64上及びプラズマ $\text{SiO}_2$ 膜64上に、膜厚0.05  $\mu\text{m}$ のLow  $\text{O}_3$ /TEOS CVD  $\text{SiO}_2$ 膜65を形成する。このとき、Low  $\text{O}_3$ /TEOS CVD  $\text{SiO}_2$ 膜65は下地との適合性が良いため全体にわたって均一な膜厚のLow  $\text{O}_3$ /TEOS CVD  $\text{SiO}_2$ 膜65が形成される。

【0046】次いで、Low  $\text{O}_3$ /TEOS CVD  $\text{SiO}_2$ 膜65の表面を $\text{NH}_3$ プラズマ中に曝してLow  $\text{O}_3$ /TEOS CVD  $\text{SiO}_2$ 膜65の表面を改質する。続いて、溝66内外のLow  $\text{O}_3$ /TEOS CVD  $\text{SiO}_2$ 膜65の表面にHigh  $\text{O}_3$ /TEOS CVD  $\text{SiO}_2$ 膜67を形成する。この実験によれば、Low  $\text{O}_3$ /TEOS CVD  $\text{SiO}_2$ 膜65の膜厚を薄くしているので、プラズマ $\text{SiO}_2$ 膜で被覆された配線層間の狭い凹部領域への成膜が可能である。

【0047】また、Low  $\text{O}_3$ /TEOS CVD  $\text{SiO}_2$ 膜65を用いているので、凹部領域に成膜したLow  $\text{O}_3$ /TEOS CVD  $\text{SiO}_2$ 膜65は平坦性、ステップカバリッジ性及び埋め込み性が優れている。したがって、微細、かつ深い溝等の狭い凹部領域を有する基板に本発明を適用することが可能となる。

(第3の実施例)図7は、本実施例に係る地下表面改質方法およびそれを用いた半導体装置の製造方法について示す断面図である。本実施例では、半導体基板の絶縁膜と、この上に狭い間隔を保って隣接して形成された配線とから構成される基板に本発明を適用する。そして、配線に直接接するように配線を被覆して下地絶縁膜を形成する。即ち、絶縁膜と導電膜の異なる材料が表面に露出している基板上に直接下地絶縁膜を形成する。

【0048】まず、シリコンウエハ71上に $\text{SiO}_2$ 膜72を形成し、さらに $\text{SiO}_2$ 膜72上にAl及びTiNからなる配線73を形成する。これらの配線73は、隣接する配線73間の間隔が250nmとなるように形成される。以上が基板を構成する。次に、 $\text{SiO}_2$ 膜72上、配線73を被覆する膜厚20nmのLow  $\text{O}_3$ /TEOS CVD  $\text{SiO}_2$ 膜75を形成する。このとき、Low  $\text{O}_3$ /TEOS CVD  $\text{SiO}_2$ 膜75はあまり下地依存性の影響を受けにくいいため配線73間の溝74内外にわたって均一な膜厚のLow  $\text{O}_3$ /TEOS CVD  $\text{SiO}_2$ 膜75が形成される。

【0049】次いで、Low  $\text{O}_3$ /TEOS CVD  $\text{SiO}_2$ 膜75の表面を $\text{NH}_3$ プラズマに曝してLow  $\text{O}_3$ /TEOS CVD  $\text{SiO}_2$ 膜75の表面を改質した後に、溝74内外のLow  $\text{O}_3$ /TEOS CVD  $\text{SiO}_2$ 膜75の表面上にHigh  $\text{O}_3$ /TEOS CVD  $\text{SiO}_2$ 膜76を形成する。この実験によれば、異なる材料が表面に露出している基板表面をLow  $\text{O}_3$ /TEOS CVD  $\text{SiO}_2$ 膜75により被覆しているため、異なる材料が露出することによる表面依存性を抑制することができる。これにより、Low  $\text{O}_3$ /TEOS CVD  $\text{SiO}_2$ 膜75上に表面依存性の影響を受けることなくHigh  $\text{O}_3$ /TEOS CVD  $\text{SiO}_2$ 膜76を形成することができる。

【0050】また、Low  $\text{O}_3$ /TEOS CVD  $\text{SiO}_2$ 膜75の膜厚を薄くしているので、配線層間の狭い凹部領域への成膜

が可能である。さらに、凹部領域に成膜したLow O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub>膜75は平坦性、ステップカバリッジ性及び埋め込み性が優れている。したがって、微細、かつ深い溝等の狭い凹部領域を有する基板表面の改質に本発明を適用することが可能となる。

（第4の実施例）図8は、本実施例に係る下地表面改質方法について示す断面図である。本実施例では、サイドウォールスペースを配線の側部に備えた配線を被覆して下地絶縁膜を形成している。サイドウォールスペースにより下地絶縁膜を被覆する際の段差が緩和される。

【0051】まず、シリコンウエハ81上にSiO<sub>2</sub>膜82を形成した後、SiO<sub>2</sub>膜82上にAl及びTiNからなる配線83を形成する。この配線83は、隣接する配線83間の間隔が100nmとなるように形成する。次いで、配線83を被覆してSiO<sub>2</sub>（又はSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>）膜を形成したのち異方性エッチングにより配線83の両側面にサイドウォールスペース84を形成する。これにより、配線83の側面は裾拡がりの形状となり、段差を緩和する。サイドウォールスペース84間に溝が形成される。以上が基板を構成する。

【0052】次に、配線83を被覆して、膜厚10nmのLow O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub>膜85を形成する。このとき、溝の内外に均一な膜厚のLow O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub>膜85が形成される。次いで、Low O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub>膜85の表面をNH<sub>3</sub> プラズマ中に曝してLow O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub>膜85の表面を改質する。

【0053】次に、溝86の内外のLow O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub>膜85の表面上にHigh O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub>膜87を形成する。この結果より、異なる材料が表面に露出している基板表面をLow O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub>膜85により被覆しているため、異なる材料が露出することによる表面依存性を抑制することができる。これにより、Low O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub>膜85上に表面依存性の影響を受けることなくHigh O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub>膜86を形成することができる。また、Low O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub>膜85の膜厚を薄くしているため、配線層間の狭い凹部領域への成膜が可能である。さらに、凹部領域に成膜したLow O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub>膜85は平坦性、ステップカバリッジ性及び埋め込み性が優れている。したがって、微細、かつ深い溝等の狭い凹部領域を有する基板表面の改質に本発明を適用することが可能となる。

【0054】

【発明の効果】以上のように、本発明の下地表面改質方法によれば、成膜前に、基板上に下地絶縁膜を形成し、さらに下地絶縁膜の表面をプラズマ照射している。成膜前に、基板上に下地絶縁膜を形成しているため、基板表面の状態によらずに基板の表面依存性の影響を回避することができる。

【0055】さらに、下地絶縁膜の表面をプラズマ照射しているため、下地絶縁膜の表面を改質することができ

る。この場合、基板の表面そのものではなくて基板表面に形成した下地絶縁膜の表面を改質すればよい。また、共通化、標準化した表面改質方法を得ることができる。これにより、下地絶縁膜上に成膜する場合、下地絶縁膜の表面が改質されているため、下地表面依存性の影響を受けずに下地絶縁膜上に絶縁膜等を成膜することができる。

【0056】また、下地絶縁膜の表面をプラズマ照射しているため、下地絶縁膜の膜質が緻密になり、下地絶縁膜の膜厚を薄くしても基板の表面依存性の影響を受けなくすることができる。従って、非常に狭い幅の凹部領域を有する基板への下地絶縁膜の形成が可能となる。特に、低濃度オゾンを含むオゾン含有ガスとTEOSとを用いて非常に狭い幅の凹部領域を有する基板表面に下地絶縁膜を成膜した場合、平坦性、ステップカバリッジ性、埋め込み性が優れ、しかも緻密性が高い下地絶縁膜が得られる。

【0057】さらに、本発明の半導体装置の製造方法によれば、絶縁膜の成膜前に、基板上に下地絶縁膜を成膜した後、プラズマ照射により下地絶縁膜表面を改質し、その上に絶縁膜を成膜している。このため、微細かつ深い溝等を有する基板へも適用でき、かつ基板の表面依存性の影響を受けずに、膜質のよい絶縁膜を成膜することができる。特に、1%以下の低濃度オゾンを含むオゾン含有ガスとTEOSとを用いて下地絶縁膜を形成し、改質された下地絶縁膜上に4%以上の高濃度オゾンを含むオゾン含有ガスとTEOSとを用いて絶縁膜を形成した場合には、下地絶縁膜と絶縁膜との成膜上の適合性が非常によく、好ましい組み合わせである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態の下地表面改質方法に係る半導体装置の製造方法を示す断面図（その1）である。

【図2】本発明の実施の形態の下地表面改質方法に係る半導体装置の製造方法を示す断面図（その2）である。

【図3】本実施例に係るLow O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub>膜の膜厚に対するHigh O<sub>3</sub>/TEOS CVD SiO<sub>2</sub>膜の成膜速度比を示すグラフである。

【図4】本実施例に係るプラズマ照射時間に対する成膜速度比を示すグラフである。

【図5】本実施例に係るトレンチ溝に本発明を適用した例について示す断面図である。

【図6】本実施例に係るプラズマSiO<sub>2</sub>膜で被覆したメタル配線層間に本発明を適用した例について示す断面図である。

【図7】本実施例に係る材質の異なる配線から構成されるメタル配線層間に本発明を適用した例について示す断面図である。

【図8】本実施例に係るサイドウォールスペースを配線の側部に備えたメタル下層間に本発明を適用した例について示す断面図である。

【図 9】本実施例のプラズマ表面改質処理に用いた陽極結合方式の平行平板型のプラズマ装置を示す側面図である。

【図 1 0】本実施例に係る、成膜した High  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜の状態を示す写真である。

【図 1 1】従来の技術に係る $SiO_2$ 膜あるいは $Si_3N_4$ 膜の表面上に High  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜を成膜した場合の異常成長を示す断面図である。

【図 1 2】従来の技術に係る下地表面改質方法を示す断面図（その 1）である。

【図 1 3】従来の技術に係る下地表面改質方法を示す断面図（その 2）である。

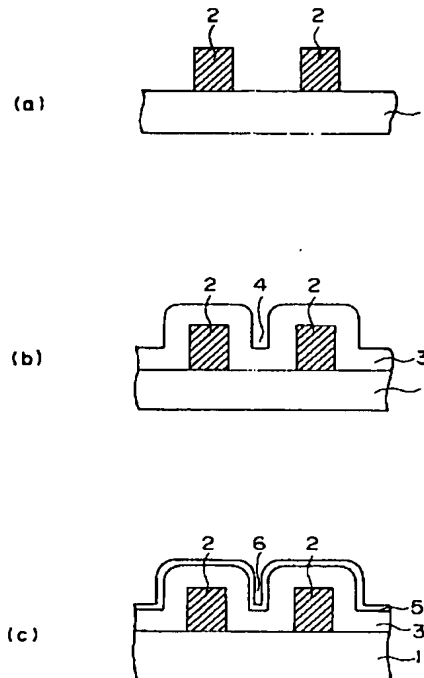
【図 1 4】従来の技術に係る下地表面改質方法を示す断面図（その 3）である。

【符号の説明】

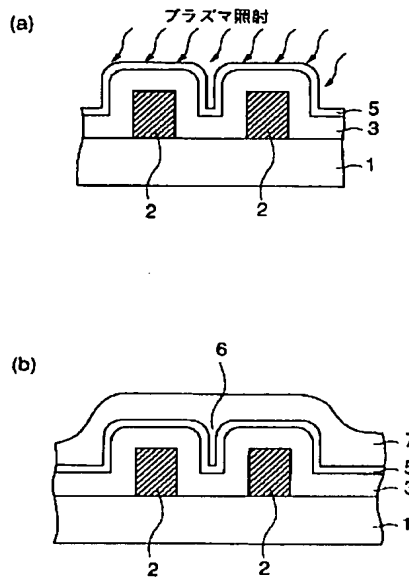
- 1 シリコンウエハ（基板）、  
2 配線（基板）、

- 3  $Si_3N_4$  膜（基板）、  
4, 6 溝（凹部）、  
5 Low  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜（下地絶縁膜）、  
7 High  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜（絶縁膜）、  
5 1 6 1 7 1 8 1 シリコンウエハ（基板）、  
5 2 トレンチ溝（凹部）、  
5 3, 6 2, 7 2, 8 2  $SiO_2$  膜（基板）、  
5 4  $Si_3N_4$  膜（基板）、  
5 5, 6 5, 7 5, 8 5 Low  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜（下地絶縁膜）、  
5 6, 6 7, 7 6, 8 7 High  $O_3$ /TEOS CVD  $SiO_2$  膜（絶縁膜）、  
6 3, 7 3 配線（基板）、  
6 4, プラズマ $SiO_2$  膜（基板）、  
6 6, 7 4, 8 6 溝（凹部）、  
8 4 サイドウォールスペーサ（基板）。

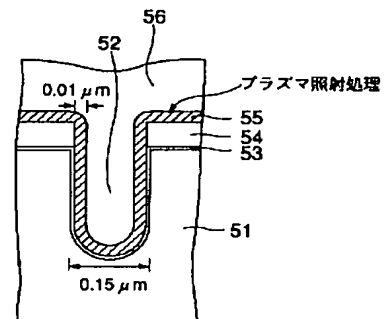
【図 1】



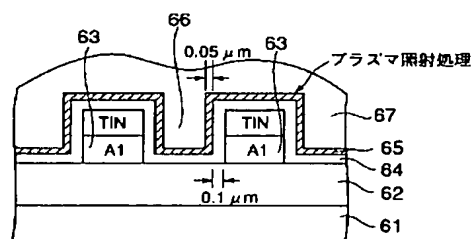
【図 2】



【図 5】

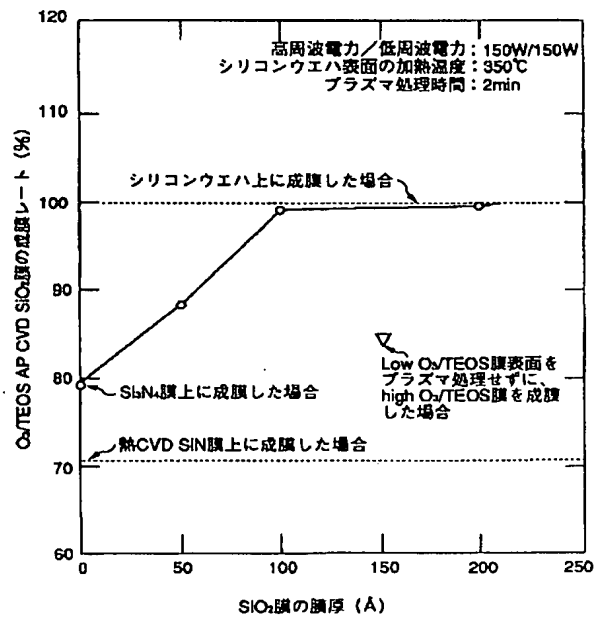


【図 6】

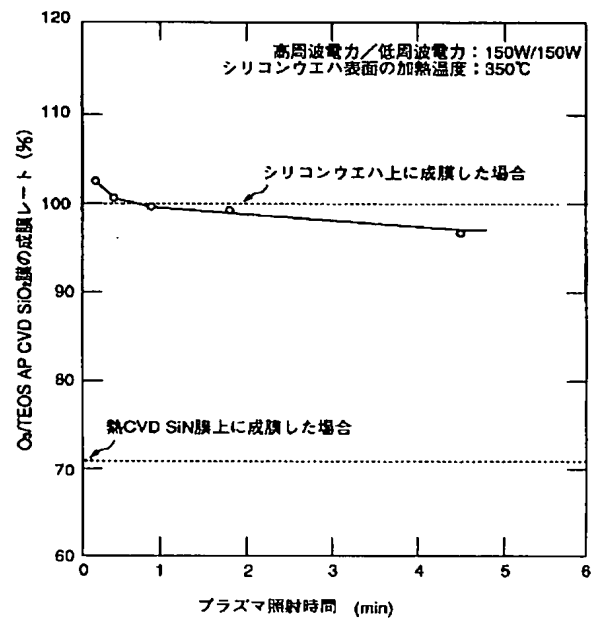




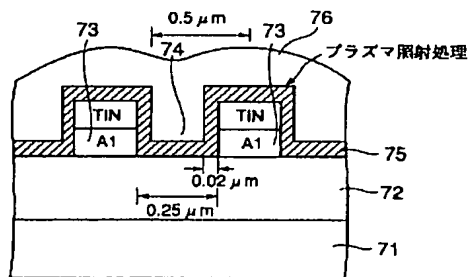
【図3】



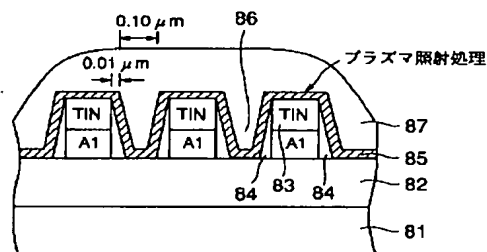
【図4】



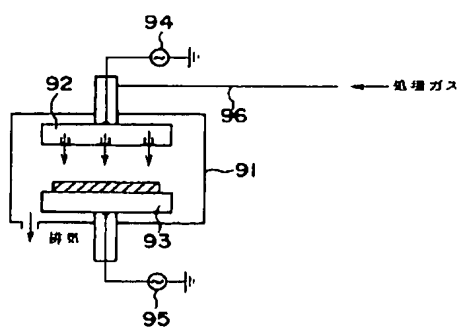
【図7】



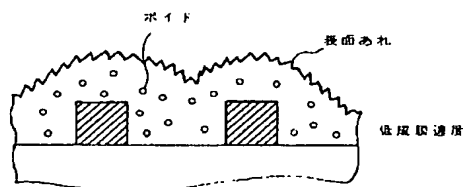
【図8】



【図9】



【図11】



【図 1 0】

(a)

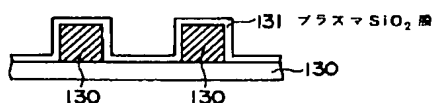


(b)

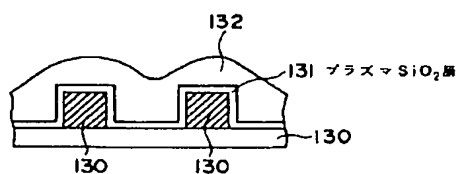


【図 1 3】

(a)

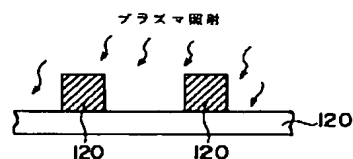


(b)

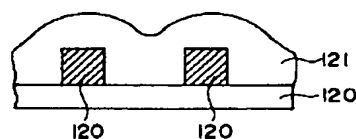


【図 1 2】

(a)

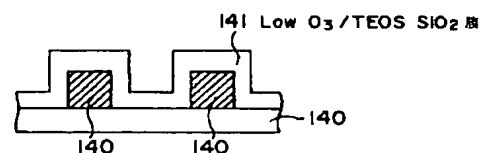


(b)

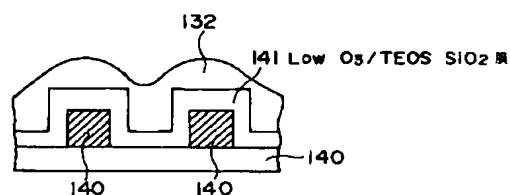


【図 1 4】

(a)



(b)



## 【手続補正書】

【提出日】平成 1 1 年 3 月 2 3 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 成膜前に、基板上に膜厚 1 0 n m 以上、1 0 0 n m 未満の下地絶縁膜を形成し、該下地絶縁膜の表面をプラズマガスに曝して表面改質することを特徴とする下地表面改質方法。

【請求項 2】 前記基板は凹部領域を有することを特徴

とする請求項 1 に記載の下地表面改質方法。

【請求項 3】 前記凹部領域は、前記基板に形成された溝であり、又は絶縁層上に形成された配線層間の凹部であることを特徴とする請求項 2 に記載の下地表面改質方法。

【請求項 4】 前記基板の表面にシリコン酸化膜又はシリコン窒化膜が露出していることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の下地表面改質方法。

【請求項 5】 前記下地絶縁膜はシリコン酸化膜、P S G 膜、B S G 膜又は B P S G 膜のうちいずれかであることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の下地表面改質方法。

【請求項 6】 前記シリコン酸化膜、P S G 膜、B S G 膜又は B P S G 膜はテトラエチルオルソシリケートとオゾン含有ガスとを含む混合ガスを反応させて形成したものであることを特徴とする請求項 5 に記載の下地表面改質方法。

【請求項 7】 前記オゾン含有ガスは酸素中のオゾン濃度が 0.1 % 以上、1 % 以下であることを特徴とする請求項 6 に記載の下地表面改質方法。

【請求項 8】 前記シリコン酸化膜は、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  と  $\text{N}_2\text{O}$  とを反応させて形成したものであることを特徴とする請求項 5 に記載の下地表面改質方法。

【請求項 9】 前記シリコン酸化膜はテトラエチルオルソシリケートと酸素とを反応させて形成したものであることを特徴とする請求項 5 に記載の下地表面改質方法。

【請求項 10】 前記下地絶縁膜の表面をプラズマガスに曝している間、前記基板を加熱することを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の下地表面改質方法。

【請求項 11】 前記基板加熱の温度は室温以上であることを特徴とする請求項 10 に記載の下地表面改質方法。

【請求項 12】 前記基板加熱の温度は、100℃以上、400℃以下の範囲にあることを特徴とする請求項 11 に記載の下地表面改質方法。

【請求項 13】 前記プラズマガスは、少なくとも  $\text{NH}_3$ 、 $\text{He}$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{O}_2$  又は  $\text{N}_2\text{O}$  のうちいずれかを用いて生成されたものであることを特徴とする請求項 1 乃至 12 のいずれかに記載の下地表面改質方法。

【請求項 14】 請求項 1 乃至請求項 13 に記載の下地表面改質方法により下地絶縁膜表面の改質を行った後に、前記下地絶縁膜の上に絶縁膜を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 15】 前記絶縁膜は、酸素中のオゾン濃度が 4 % 以上であるオゾン含有ガスとテトラエチルオルソシリケートとを反応させて形成したシリコン酸化膜であることを特徴とする請求項 14 に記載の半導体装置の製造方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、請求項 1 記載の発明は、下地表面改質方法に係り、成膜前に、基板上に膜厚 10 nm 以上、100 nm 未満の下地絶縁膜を形成し、該下地絶縁膜の表面をプラズマガスに曝して表面改質することを特徴としている。また、前記基板は、凹部領域、例えば基板に形成された溝、又は絶縁層上に形成された配線層間の凹部を有することを特徴としている。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】また、前記下地絶縁膜はシリコン酸化膜、P S G 膜、B S G 膜又は B P S G 膜のうちいずれかであることを特徴としている。これらの絶縁膜はテトラエチルオルソシリケートとオゾン含有ガスとを含む混合ガスを反応させて形成したものであり、オゾン含有ガスは酸素中のオゾン濃度が 0.1 % 以上、1 % 以下であることを特徴としている。さらに、前記プラズマガスは、少なくとも  $\text{NH}_3$ 、 $\text{He}$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{O}_2$  又は  $\text{N}_2\text{O}$  のうちいずれかを用いて生成されたものであることを特徴としている。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】以下に、本発明の作用・効果について説明する。本発明の下地表面改質方法によれば、成膜前に、基板上に膜厚 10 nm 以上、100 nm 未満の下地絶縁膜を形成し、該下地絶縁膜の表面をプラズマガスに曝して表面改質している。成膜前に、基板上に下地絶縁膜を形成しているので、基板表面の状態によらずに基板の表面依存性の影響を回避することができる。さらに、下地絶縁膜の表面をプラズマ照射しているため、下地絶縁膜の表面を改質することができる。この場合、品種ごとに異なる表面状態を有すると考えられる基板の表面そのものではなくて基板表面に形成した下地絶縁膜の表面を改質すればよいため、共通化、標準化した表面改質方法を得ることができる。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】これにより、下地絶縁膜上に成膜する場合、下地絶縁膜の表面が改質されているため、下地表面の影響を受けずに下地絶縁膜上に絶縁膜等を成膜することができる。また、従来、下地絶縁膜の膜厚が100nm未満だとその下地絶縁膜上に成膜する際、下地絶縁膜の膜厚が薄いため、下地絶縁膜のさらに下の基板表面の影響を受けて成膜異常を生じる恐れがあったが、下地絶縁膜の表面をプラズマ照射しているため、下地絶縁膜の膜質が緻密になり、下地絶縁膜の膜厚を薄くしても基板の表面依存性の影響を受けなくすることができることがわかった。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】さらに、本発明の半導体装置の製造方法によれば、絶縁膜の成膜前に、基板上に膜厚10nm以上、100nm未満の薄い下地絶縁膜を成膜した後、プラズマ照射により、下地絶縁膜表面を改質し、その上に絶縁膜を成膜している。このため、下地絶縁膜の膜厚の倍程度の幅の狭いかつ深い溝等（例えば、トレンチ溝、メタル配線層間、メタル下層間など）を有する基板へも適用でき、かつ基板の表面依存性の影響を受けずに、膜質のよい絶縁膜を成膜することができる。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】特に、0.1以上、1%以下の低濃度オゾンを含むオゾン含有ガスとTEOSを用いて下地絶縁膜を形成し、改質された下地絶縁膜上に4%以上の高濃度オゾンを含むオゾン含有ガスとTEOSを用いて絶縁膜を形成した場合には、下地絶縁膜と絶縁膜との成膜上の適合性が非常に良く、好ましい組み合わせである。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正内容】

【0054】

【発明の効果】以上のように、本発明の下地表面改質方法によれば、成膜前に、基板上に膜厚10nm以上、100nm未満の下地絶縁膜を形成し、さらに下地絶縁膜の表面にプラズマ照射して表面改質している。成膜前に、基板上に下地絶縁膜を形成しているので、基板表面の状態によらずに基板の表面依存性の影響を回避することができる。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正内容】

【0056】また、下地絶縁膜の表面にプラズマ照射しているため、下地絶縁膜の膜質が緻密になり、下地絶縁膜の膜厚を100nm未満と薄くしても基板の表面依存性の影響を受けなくすることができる。従って、非常に狭い幅の凹部領域を有する基板への下地絶縁膜の形成が可能となる。特に低濃度オゾンを含むオゾン含有ガスとTEOSとを用いて非常に狭い幅の凹部領域を有する基板表面に下地絶縁膜を成膜した場合、平坦性、ステップリカバリ性、埋め込み性が優れ、しかも緻密性が高い下地絶縁膜が得られる。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】変更

【補正内容】

【0057】さらに、本発明の半導体装置の製造方法によれば、絶縁膜の成膜前に、基板上に膜厚10以上、100nm未満の下地絶縁膜を成膜した後、プラズマ照射により下地絶縁膜表面を改質し、その上に絶縁膜を成膜している。このため、微細かつ深い溝等を有する基板へも適用でき、かつ基板の表面依存性の影響を受けずに、膜質のよい絶縁膜を成膜することができる。特に0.1～1%の低濃度オゾンを含むオゾン含有ガスとTEOSを用いて下地絶縁膜を形成して改質した後、改質された下地絶縁膜上に4%以上の高濃度オゾンを含むオゾン含有ガスとTEOSを用いて絶縁膜を形成した場合には、下地絶縁膜と絶縁膜との成膜上の適合性が非常に良く、好ましい組み合わせである。